

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 7 D 405/12	2 3 9	7602-4C	
305/08		7252-4C	
405/12	2 5 1	7602-4C	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平5-514493
 (86) (22) 出願日 平成5年(1993)2月9日
 (85) 翻訳文提出日 平成6年(1994)8月15日
 (86) 国際出願番号 P C T / E P 9 3 / 0 0 3 1 6
 (87) 国際公開番号 W O 9 3 / 1 7 0 1 6
 (87) 国際公開日 平成5年(1993)9月2日
 (31) 優先権主張番号 5 3 9 / 9 2 - 2
 (32) 優先日 1992年2月21日
 (33) 優先権主張国 スイス (C H)

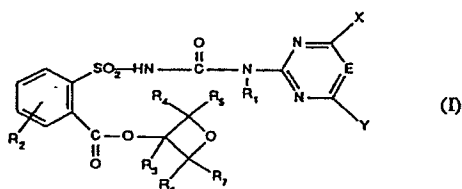
(71) 出願人 チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト
 スイス国、ツェーハー—4002 バーゼル、
 クリベックシュトラッセ 141
 (72) 発明者 ヤウ、ビート
 スイス国、ツェーハー—4147 アェシュ、
 ビルスヴェーク 10
 (72) 発明者 クールマイエル、レイネル
 ドイツ連邦共和国、デー—7817 イーリン
 ゲン 2、ブルグンデルシュトラッセ10
 (74) 代理人 弁理士 萼 経夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 除草剤としてのスルホニル尿素

(57) 【要約】

式 I :



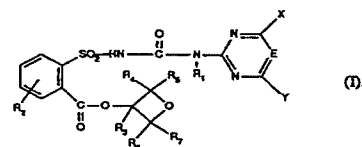
(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を表し； R_2 は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、 $(W)_n$ 、 $-R_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-N(R_4)R_{10}$ 、 $-O-C \equiv CR_{11}$ または $-CN$ を表し； R_3 、 R_4 、 R_{12}

R_5 、 R_6 と R_7 は他と独立して水素原子又は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し； R_8 は炭素原子数1ないし4のアルキル基、1、2、3又は4個のハロゲン原子、炭素原子数1ないし3のアルコキシ基又は炭素原子数1ないし3のアルキルチオ基により置換されている炭素原子数1ないし4のアルキル基を表すか、または炭素原子数2ないし4のアルケニル基または1、2、3又は4個

のハロゲン原子により置換されている炭素原子数2ないし4のアルケニル基を表し； R_9 は水素原子、メトキシ基、エトキシ基または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し； R_{10} は水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し； R_{11} は水素原子、メチル基またはエチル基を表し； R_{12} は水素原子またはメチル基を表し； E は $-CH=$ または $-N=$ を表し； X は炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のハロアルキル基、炭素原子数1ないし4のハロアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のハロアルキルチオ基、炭素原子数1ないし4のアルキルチオ基、ハロゲン原子、炭素原子数2ないし5のアルコシアルキル基、炭素原子数2ないし5のアルコシアルコキシ基、アミノ基、炭素原子数1ないし3のアルキルアミノ基またはジ(炭素原子数1ないし3のアルキル)アミノ基を表し； Y は炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のハロアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のハロアルキルチオ基、炭素原子数1ないし

請求の範囲

1. 式I:



4のアルキルチオ基、炭素原子数2ないし5のアルコキシアルキル基、炭素原子数2ないし5のアルコキシアルコキシ基、炭素原子数2ないし5のアルキルチオアルキル基、シクロプロピル基又は $-OCHF_2$ を表し；Wは酸素原子、硫黄原子、SOまたは SO_2 を表し；そしてnは0又は1を表し；但し、a)基 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 の少なくとも一つは炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し；b)Xがハロゲン原子を表す場合は、Eは $-CH=$ を表し；そしてc)XまたはYが $-OCHF_2$ または $-SCHF_2$ を表す場合は、Eは $-CH=$ を表す。)のN-フェニルスルホニル-N'-ピリミジニル-およびN'-トリアジニル-尿素は、優れた発芽前または発芽後選択的除草と成長調節作用の特性を持つ。

(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を表し；

R_2 は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、(W)、 $-R_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-N(R_4)R_{10}$ 、 $-O-\overset{\text{R}_{11}}{\text{C}}\equiv\text{CR}_{11}$ または $-CN$ を表し；

R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 と R_7 は他と独立して水素原子又は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し；

R_8 は炭素原子数1ないし4のアルキル基、1、2、3又は4個のハロゲン原子、炭素原子数1ないし3のアルコキシ基又は炭素原子数1ないし3のアルキルチオ基により置換されている炭素原子数1ないし4のアルキル基を表すか、または炭素原子数2ないし4のアルケニル基または1、2、3又は4個のハロゲン原子により置換されている炭素原子数2ないし4のアルケニル基を表し；

R_9 は水素原子、メトキシ基、エトキシ基または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し；

R_{10} は水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し；

R_{11} は水素原子、メチル基またはエチル基を表し；

R_{12} は水素原子またはメチル基を表し；

Eは $-CH=$ または $-N=$ を表し；

Xは炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のハロアルキル基、炭素原子数1ないし4のハロアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のハロアルキルチオ基、炭素原子数1ないし4のアルキルチオ基、ハロゲン原子、炭素原子数2ないし5のアルコキシアルキル基、炭素原子数2ないし5のアルコキシアルコキシ基、アミノ基、炭素原子数1ないし3のアルキルアミノ基またはジ(炭素原子数1ないし3のアルキル)アミノ基を表し；

Yは炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のハロアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のハロアルキルチオ基、炭素原子数1ないし4のアルキルチオ基、炭素原子数2ないし5のアルコキシアルキル基、炭素原子数2ないし5のアルコキシアルコキシ基、炭素原子数2ないし5のアルキルチオアルキル基、シクロプロピル基又は $-OCHF_2$ を表し；

Wは酸素原子、硫黄原子、SOまたは SO_2 を表し；そして

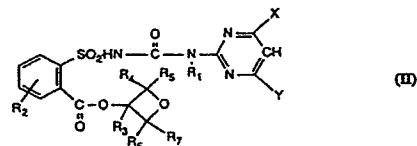
nは0又は1を表し；

但し、a)基 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 の少なくとも一つは炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し；

b)Xがハロゲン原子を表す場合は、Eは $-CH=$ を表し；そして

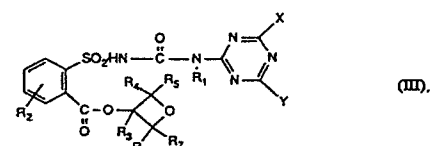
c)XまたはYが $-OCHF_2$ または $-SCHF_2$ を表す場合は、Eは $-CH=$ を表す。)の化合物およびその塩。

2. 式II:



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、XおよびYは請求項1中と同じに定義される。)の請求項1記載の化合物。

3. 式III:



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 X および Y は請求項1中と同じに定義される。)の請求項1記載の化合物。

4. R_2 が水素原子を表す請求項1ないし3のいずれかに記載の化合物。

5. R_3 が水素原子を表す請求項1ないし4のいずれかに記載の化合物。

6. R_4 、 R_5 、 R_6 と R_7 が水素原子を表す請求項1ないし5のいずれかに記載の化合物。

7. R_1 が水素原子を表す請求項1ないし6のいずれかに記載の化合物。

8. R_1 と R_2 が水素原子を表し、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 が互いに独立して水素原子またはメチル基を表し、

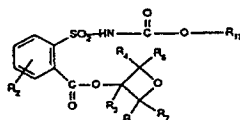
E が $-CH=$ または $-N=$ を表し、

X がメチル基、メトキシ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジフルオロメトキシ基または塩素原子を表しそして Y がメチル基、メトキシ基、ジフルオロメトキシ基、エトキシ基またはシクロプロピル基を表し、

但し、a) R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 の少なくとも一つがメチル基を表し、

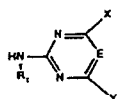
b) E が、 X が塩素原子である場合、 $-CH=$ を表しそして

c) E が、 X または Y が $-OCHF_2$ を表す場合、 $-CH=$ を表す



(VI)

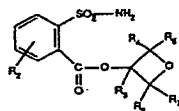
(式中、 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は請求項1中と同じに定義されそして R_3 は式V中と同じに定義される。)のスルホンルカーバメート、式VII:



(VII)

(式中、 R_1 、 E 、 X および Y は請求項1中と同じに定義される。)のアミンと、塩基の存在下、反応させることにより、または

c) 式IV:



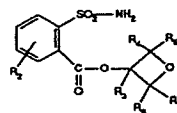
(IV)

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は請求項1中と同じに定義される。)のフェニルスルホンアミド、式VIII:

請求項1ないし3のいずれかに記載の化合物。

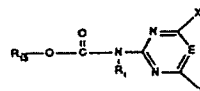
9. 請求項1記載の式Iの化合物の製造法であって;

a) 式IV:



(IV)

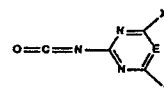
(式中、 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は請求項1中と同じに定義される。)のフェニルスルホンアミド、式V:



(V)

(式中、 R_1 、 E 、 X および Y は請求項1中と同じに定義され、そして R_3 はフェニル基または炭素原子数1ないし4のアルキル基またはハロゲン原子により置換されているフェニル基を表す。)のピリミジニルカーバメートまたはトリアジニルカーバメートと、塩基の存在下、反応させることにより; または

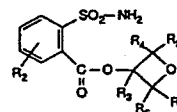
b) 式VI:



(VI)

(式中、 E 、 X および Y は請求項1中と同じに定義される。)のピリミジニルイソシアナートまたはトリアジニルイソシアナートと、塩基の存在下、反応させることによるいずれかの方法で製造することを特徴とする製造法。

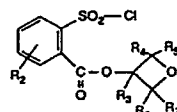
10. 式IV:



(IV)

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は請求項1中と同じに定義される。)のフェニルスルホンアミド。

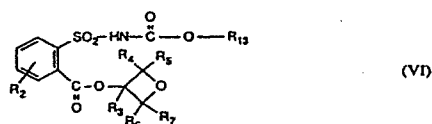
11. 式IX:



(IX)

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は請求項1中と同じに定義される。) のフェニルスルホニルクロライド。

12. 式VI:



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は請求項1中と同じに定義され、そして R_1 はフェニル基または炭素原子数1ないし4のアルキル基またはハロゲン原子により置換されているフェニル基を表す。) のスルホニルカーバメート。

13. 請求項1記載の式Iの一種またはそれより多いスルホニル尿素からなる除草および植物成長抑制組成物。

14. 0.1%ないし95%の請求項1記載の式Iの有効成分からなる請求項13記載の組成物。

15. 望ましくない植物の生育を抑制する方法であって;

請求項1記載の式Iの有効成分またはこの有効成分からなる組成物の有効量を、植物またはその環境に適用することからなる方法。

16. ヘクタール当たり0.001と2kgの間の量の

ジフェニルカルボン酸誘導体およびスルファモイルフェニル尿素誘導体類から選択された薬害軽減剤の除草剤-拮抗的に有効な量で、同時にまたは互いに独立して、作物、それらの種子または栽培領域を処理することからなる方法。

22. 作物植物の茎または作物植物の栽培領域を、請求項1記載の式Iの除草剤または式中、 R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 が同時に水素原子を表す式Iの除草剤の0.001ないし2kg/ヘクタールで、

キノリン-8-オキシ酢酸誘導体、ジフェニルカルボン酸誘導体およびスルファモイルフェニル尿素誘導体類から選択された薬害軽減剤の0.005ないし0.5kg/ヘクタールの量で、処理することからなる請求項121記載の方法。

有効成分が適用される請求項15記載の方法。

17. 植物の生育を阻止する方法であって;

請求項1記載の式Iの有効成分またはこの有効成分からなる組成物の有効量を、植物またはその環境に適用することからなる方法。

18. 有用植物の作物中の雑草の発芽前または発芽後の選択的抑制のための請求項15記載の方法。

19. 有用植物の作物中の雑草の発芽前または発芽後の選択的抑制のために、請求項13記載の組成物を使用する方法。

20. 不活性担体と添加物の他に、

a) 請求項1記載の式Iの化合物のまたは式中、 R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 が同時に水素原子を表す式Iの化合物の除草的に有効な量、および

b) 有効成分として、キノリン-8-オキシ酢酸誘導体、ジフェニルカルボン酸誘導体およびスルファモイルフェニル尿素誘導体類から選択された薬害軽減剤の除草剤-拮抗的に有効な量

からなる混合物を含む、有用植物の作物中の雑草の発芽前または発芽後の選択的抑制のための組成物。

21. 有用植物の作物中の雑草(細葉と広葉雑草)の選択的抑制のための方法であって;

請求項1記載の式Iの除草剤または式中、 R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 が同時に水素原子を表す式Iの除草剤の有効量、及びキノリン-8-オキシ酢酸誘導体、

明細書

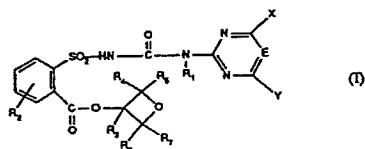
除草剤としてのスルホニル尿素

本発明は新規な、除草作用のあるおよび植物の成長を調節するN-フェニルスルホニル-N'-ピリミジニル-および-トリアジニル-尿素、それらの製造方法、有効成分としてそれらを含む組成物、および雑草を防除する、特に、有益な植物である作物において雑草を選択的に防除するかまたは植物の成長を調節および抑制するためのこれらの組成物の使用方法に関する。

除草作用を持つ尿素化合物、トリアジン化合物およびピリミジン化合物は一般に公知である。そのような化合物は、例えば欧州特許出願第0 007 687号、0 030 138号、0 030 138号、0 073 562号および0 126 711号に記載されている。

除草作用と植物成長調節作用を持つ新規のスルホニル尿素を今や見出した。

本発明のN-フェニルスルホニル-N'-ピリミジニル-およびN'-トリアジニル-尿素は下記の式I:



〔式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を表し；

R_2 は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、
 沃素原子、(W)、 $-R_3$ 、 $-NO_2$ 、
 $-N(R_4)R_{11}$ 、 $-O-\overset{\text{R}_{12}}{\text{C}}\equiv\text{C}R_{11}$ または $-CN$
 を表し；

R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 と R_7 は他と独立して水素原子
 又は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し；

R_8 は炭素原子数1ないし4のアルキル基、1、2、
 3又は4個のハロゲン原子、炭素原子数1ないし3のア
 ルコキシ基又は炭素原子数1ないし3のアルキルチオ基
 により置換されている炭素原子数1ないし4のアルキル
 基を表すか、または炭素原子数2ないし4のアルケニル
 基または1、2、3又は4個のハロゲン原子により置換
 されている炭素原子数2ないし4のアルケニル基を表し；

R_9 は水素原子、メトキシ基、エトキシ基または炭素
 原子数1ないし4のアルキル基を表し；

R_{10} は水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキ
 ル基を表し；

R_{11} は水素原子、メチル基またはエチル基を表し；

b) X がハロゲン原子である場合は E は $-CH=$ を表
 し；そして

c) X または Y が $-OCHF_2$ 、または $-SCHF_2$ を
 表す場合は、 E は $-CH=$ を表す。) で表されるそれら
 と、これら化合物の塩である。

ハロゲン原子としての X の適当なものは、フッ素原子、
 塩素原子、臭素原子または沃素原子、好ましくはフッ素
 原子、塩素原子および臭素原子である。

炭素原子数1ないし4のアルキル基としての R_2 、
 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 X および
 Y の適当なものは、メチル基、エチル基、 n -プロピル
 基、イソプロピル基、 n -ブチル基、sec-ブチル基、
 イソブチル基又はtert-ブチル基である。炭素原子
 数1ないし3のアルキル基が好ましい。

1ないし4個のハロゲン原子により置換されている炭
 素原子数1ないし4のアルキル基としての R_8 の適当な
 ものは、特に、フッ素原子、塩素原子、臭素原子または
 沃素原子により置換されているアルキル基である。これ
 らのハロゲン置換されている炭素原子数1ないし4のアル
 キル基の中で好ましいものは、ハロゲン原子、特にフ
 ッ素原子または塩素原子により置換されているアルキル
 基、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、ト
 リフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル
 基、トリクロロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエ

R_{11} は水素原子またはメチル基を表し；

E は $-CH=$ または $-N=$ を表し；

X は炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数
 1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のハ
 ロアルキル基、炭素原子数1ないし4のハロアルコキシ
 基、炭素原子数1ないし4のハロアルキルチオ基、炭素
 原子数1ないし4のアルキルチオ基、ハロゲン原子、炭
 素原子数2ないし5のアルコシアルキル基、炭素原子
 数2ないし5のアルコシアルコキシ基、アミノ基、炭
 素原子数1ないし3のアルキルアミノ基またはジ(炭素
 原子数1ないし3のアルキル)アミノ基を表し；

Y は炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数
 1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のハ
 ロアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のハロアルキル
 チオ基、炭素原子数1ないし4のアルキルチオ基、炭素
 原子数2ないし5のアルコシアルキル基、炭素原子数
 2ないし5のアルコシアルコキシ基、炭素原子数2な
 いし5のアルキルチオアルキル基、シクロプロピル基又
 は $-OCHF_2$ を表し；

W は酸素原子、硫黄原子、 SO または SO_2 を表し；
 そして

n は0又は1を表し；

但し、a) 基 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_7 の少
 なくとも一つは炭素原子数1ないし4のアルキル基を表
 し；

チル基、2-フルオロエチル基、2-クロロエチル基お
 よび2, 2, 2-トリクロロエチル基；好ましくはジフ
 ルオロメチル基およびトリフルオロメチル基である。

炭素原子数1ないし3のアルキルチオ基により置換さ
 れている炭素原子数1ないし4のアルキル基としての
 R_8 の適当なものは、例えば：メチルチオエチル基、エ
 チルチオエチル基、プロピルチオエチル基、イソプロピ
 ルチオメチル基、好ましくはメチルチオメチル基とエチ
 ルチオエチル基である。

炭素原子数1ないし4のハロアルキル基としての X の
 適当なものは、特に、フッ素原子、塩素原子、臭素原子
 または沃素原子により置換されているアルキル基である。
 これらの基の中で好ましいものは、ハロゲン原子、特に
 フッ素原子又は塩素原子により単ないし三置換されたアル
 キル基、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル
 基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロ
 メチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2-トリフル
 オロエチル基、2-フルオロエチル基、2-クロロエチ
 ル基および2, 2, 2-トリクロロエチル基；好ましく
 はジフルオロメチル基およびトリフルオロメチル基であ
 る。

炭素原子数1ないし4のアルコキシ基としての X およ
 び Y の適当なものは、例えば、メトキシ基、エトキシ基、
 プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、 n -ブチル
 オキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ

基およびtert-ブチルオキシ基：好ましくはメトキシ基とエトキシ基である。

炭素原子数1ないし4のハロアルコキシ基としてのXおよびYの適当なものは、例えば、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ基、2-フルオロエトキシ基、2-クロロエトキシ基および2, 2-ジフルオロエトキシ基：好ましくはジフルオロメトキシ基およびトリフルオロメトキシ基である。

炭素原子数2ないし5のアルコキシアルキル基としてのXおよびYのための適当なものおよび（炭素原子数1ないし3のアルコキシ）（炭素原子数1ないし4のアルキル）基としてのR₁のための適当なものは、例えばメトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基またはプロピルオキシメチル基である。

炭素原子数2ないし4のアルケニル基としてのR₂の適当なものは、直鎖または分枝したアルケニル基、例えばビニル基、アリル基、メタリル基、1-メチルアリル基又は2-ブテン-1-イル基であって、2ないし3の炭素鎖長を持つアルケニル基が特に適当である。

1ないし4個のハロゲン原子により置換されている炭素原子数2ないし4のアルケニル基としてのR₃の適当なものは、例えば、3, 3-ジフルオロブタン-2-エン-1-イル基である。

炭素原子数1ないし4のアルキルチオ基としてのXお

よびYの適当なものは、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、n-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基またはtert-ブチルチオ基、好ましくはメチルチオ基またはエチルチオ基である。

炭素原子数1ないし4のハロアルキルチオ基としてのXおよびYの適当なものは、特に、フッ素原子、塩素原子、臭素原子または沃素原子により置換されているアルキルチオ基である。これらの基の中で好ましいものは、ハロゲン原子、特にフッ素原子または塩素原子により置換されていない三置換されているアルキルチオ基、例えばフルオロメチルチオ基、ジフルオロメチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、クロロメチルチオ基、ジクロロメチルチオ基またはトリクロロメチルチオ基である。

炭素原子数2ないし5のアルキルチオアルキル基としてのYの適当なものは、例えば、メチルチオエチル基、エチルチオエチル基、プロピルチオエチル基またはイソプロピルチオメチル基、好ましくはメチルチオメチル基とエチルチオエチル基である。

炭素原子数2ないし5のアルコキシアルコキシ基としてのXおよびYの適当なものは、例えば、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシプロピルオキシ基、エトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基およびプロピルオキシメトキシ基である。

炭素原子数1ないし3のアルキルアミノ基としてのX

の適当なものは、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、n-プロピルアミノ基またはイソプロピルアミノ基である。基Xとしてのジ（炭素原子数1ないし3のアルキル）アミノ基は、例えば、ジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、ジエチルアミノ基またはn-プロピルメチルアミノ基である。

本発明はまたアミン、アルカリ金属塩基およびアルカリ土類金属塩基もしくは第四級アンモニウム塩基と形成可能な式Iで表される化合物の塩を含む。

塩形成物質としての好ましいアルカリ金属水酸化物もしくはアルカリ土類金属水酸化物は、リチウム水酸化物、ナトリウム水酸化物、カリウム水酸化物、マグネシウム水酸化物およびカルシウム水酸化物、特にナトリウム水酸化物またはカリウム水酸化物である。

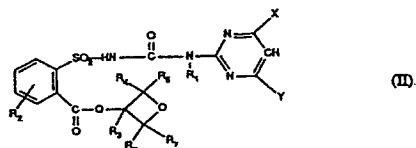
塩形成に適当なアミンの例は、第一、第二および第三の脂肪族および芳香族アミン、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、4個のブチルアミン異性体、n-アミルアミン、イソアミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、メチルエチルアミン、メチルイソプロピルアミン、メチルヘキシルアミン、メチルノニルアミン、メチルペンタデシルアミン、メチルオクタデシル

アミン、エチルブチルアミン、エチルヘプチルアミン、エチルオクチルアミン、ヘキシルヘプチルアミン、ヘキシルオクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-アミルアミン、ジ-イソアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、エタノールアミン、n-プロパノールアミン、イソプロパノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N-エチルプロパノールアミン、N-エチルプロパノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、アリルアミン、n-ブチニル-2-アミン、n-ペンテニル-2-アミン、2, 3-ジメチルブチニル-2-アミン、ジブチニル-2-アミン、n-ヘキセニル-2-アミン、プロピレンジアミン、ジエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリ-n-アミルアミン；複素環アミン、例えばピリジン、キノリン、イソキノリン、モルホリン、ピペリジン、ピロリジン、インドリン、キヌクリジンおよびアゼピン；第1級アリールアミン、例えばアニリン、メトキシアニリン、エトキシアニリン、o-, m-またはp-トルイジン、フェニレンジアミン、ベンジジン、ナフチルアミンおよびo-, m-またはp-クロロアニリンであるが、特に、エチル-、プロピル-、ジエチル-またはトリエチルア

ミン、然し、特にイソプロピルアミンとジエタノールアミンである。

四級アンモニウム塩基の例は一般に、ハロアンモニウム塩のカチオン、例えば、テトラメチルアンモニウムカチオン、トリメチルベンジルアンモニウムカチオン、トリエチルベンジルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、トリメチルエチルアンモニウムカチオンであり、またアンモニウムカチオンでもある。

式II:



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 X および Y は式I中と同じに定義される。)の化合物は好ましい。

他の好ましい化合物は、式III:

ルアミノ基、ジフルオロメトキシ基または塩素原子を表しそして Y がメチル基、メトキシ基、ジフルオロメトキシ基、エトキシ基またはシクロプロピル基を表し、

但し、a) R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 の少なくとも一つがメチル基を表し、

b) E が、 X が塩素原子である場合、 $-CH=$ を表しそして

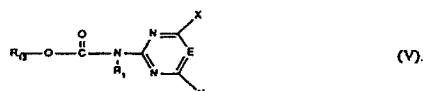
c) E が、 X または Y が $-OCHF_2$ を表す場合、 $-CH=$ を表すそれらである。

式Iの化合物は、

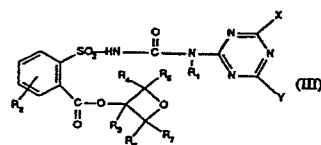
a) 式IV:



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は式I中と同じに定義される。)のフェニルスルホンアミドを、式V:



(式中、 R_1 、 E 、 X および Y は式I中と同じに定義される。)



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 X および Y は式I中と同じに定義される。)の化合物である。

特に好ましい化合物は、式I、IIおよびIII中、 R_1 が水素原子である化合物である。

式I、IIおよびIIIの他の特に好ましい化合物は、式中、 R_1 が水素原子である化合物である。

式I、IIおよびIIIの特別に好ましい化合物は、式中、 R_1 、 R_4 、 R_5 と R_6 が水素原子である化合物である。

式I、IIおよびIIIの特に重要な化合物は、式中、 R_1 が水素原子を表すそれら、特に、式中、 R_1 と R_2 、 R_1 と R_3 、 R_1 、 R_3 と R_4 、または R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 が水素原子を表すそれらである。

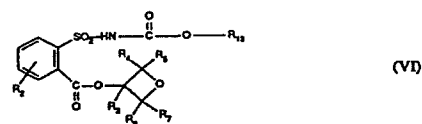
式Iの他の興味のある化合物は、式中、 R_1 と R_2 が水素原子を表し、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 が互いに独立して水素原子またはメチル基を表し、

E が $-CH=$ または $-N=$ を表し、

X がメチル基、メトキシ基、メチルアミノ基、ジメチ

れ、そして R_{13} はフェニル基または炭素原子数1ないし4のアルキル基またはハロゲン原子により置換されているフェニル基を表す。)のピリミジニルカーバメートまたはトリアジニルカーバメートと、塩基の存在下、反応させることにより;または

b) 式VI:

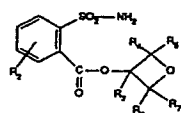


(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は式I中と同じに定義されそして R_{13} は式V中と同じに定義される。)のスルホンルカーバメートを、式VII:



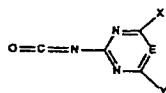
(式中、 R_1 、 E 、 X および Y は式I中と同じに定義される。)のアミンと、塩基の存在下、反応させることにより、または

c) 式IV:



(IV)

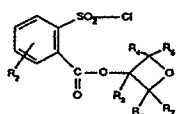
(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_7 は式 I 中と同じに定義される。) のフェニルスルホンアミドを、式 VIII:



(VIII)

(式中、 E 、 X および Y は式 I 中と同じに定義される。) のピリミジニルイソシアナートまたはトリアジニルイソシアナートと、塩基の存在下、反応させることによるいずれかの方法で製造できる。

式 I の化合物は、式 IX:



(IX)

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_7 は式 I 中と同じに定義される。) の化合物を、式 VII の化合

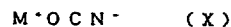
一般に、反応は少し発熱しながら進行し、室温で行われてよい。反応時間を短くするため、または反応を開始するため、反応混合物を短時間内に沸点まで加熱するのが都合が良い。反応触媒として数滴の塩基を添加することによって反応時間を短くすることも可能である。適当な塩基は特に、第三級アミン、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、キヌクリジン、1, 4-ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン、1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] -5-ノネンまたは 1, 5-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセンである。

別法として、無機塩基、例えば、水素化物、例えば、水素化ナトリウムまたは水素化カルシウム；水酸化物、例えば、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム；炭酸塩、例えば、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウム、または炭酸水素化物、例えば、炭酸水素カリウムおよび炭酸水素ナトリウムもまた、塩基として使用され得る。

式 I の最終生成物は、濃縮および/または溶媒の蒸発によって単離され、そして容易に溶解しない溶媒、例えば、エーテル、芳香族炭化水素または塩素化炭化水素の中での固体残渣の再結晶またはろ過によって精製される。

式 I の化合物の上記の製造法では、 R_{1a} は、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基または塩素原子により置換されているフェニル基、特に好ましくはフェニル基である。

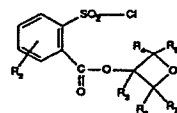
物と、式 X:



(式中、 M はアルカリ金属または R_{1a} 、 R_{1b} 、 R_{1c} 、 R_{1d} 、 Q (式中、 R_{1a} 、 R_{1b} 、 R_{1c} と R_{1d} は互いに独立して炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基、ベンジル基またはフェニル基を表し、炭素原子の総数は 36 より大きくはなく；そして Q は窒素原子、硫黄原子またはリン原子を表す。) を表す。) のシアノ酸塩のアンモニウム、ホスホニウム、スルホニウムまたはアルカリ金属塩の存在下、反応させることによって製造できる。そのような反応はスイス特許明細書第 662348 号に記載されている。

式 I の化合物を形成する反応は、非プロトン性の不活性有機溶媒中で有利に行われる。そのような溶媒は炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンまたはシクロヘキサン；塩素化炭化水素、例えば、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタンまたはクロロベンゼン；エーテル類、例えば、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランまたはジオキサン；ニトリル、例えば、アセトニトリルまたはプロピオニトリル；およびアミド、例えば、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミドまたは N -メチルピロリドンである。反応温度は好ましくは -20°C と $+120^\circ\text{C}$ の間である。

式 IV のフェニルスルホンアミドは、式 I の有効成分の製造のために特に開発されそして製造された新規の化合物である。従って、それらは本発明のための一部分である。式 I の化合物の場合に上述した、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 についてと同じ好ましい範囲が、式 IV の化合物に適用される。それらは式 IX:



(IX)

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_7 は式 I 中と同じに定義される。) の該当するフェニルスルホンクロライドから、アンモニアによる反応により得られる。そのような反応は当業者にとって周知である。

式 IX のフェニルスルホンクロライドは、式 I の有効成分の製造のために特に開発されそして製造された新規の化合物である。従って、それらは本発明のための一部分である。式 I の化合物の場合に上述した、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 についてと同じ好ましい範囲が、式 IX の中間体に適用される。式 IX のフェニルスルホンクロライドは、適当に置換されている 2-クロロスルホンベンゾイルクロライド (参照: 例えば

D. Davis, Soc. 2042, 2044(1932)) を、式 XI:



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 と R_5 は式 I 中と同じに定義される。) の化合物と、塩基の存在下、反応させることにより製造される。そのような反応は当業者に周知である。

式 IX のフェニルスルホニルクロライドも、2-イソプロピルチオ安息香酸 (参照、例えば H. Gilman, P. J. Webb, Am. Soc. 71, 4062-4063) を塩化チオニルと反応させて該当するベンゾイルクロライドを得、次いでそれを、塩基の存在下、式 (XI) の化合物と共に該当する 2-イソプロピルチオ安息香酸オキセタン-3-イルに変換し、そこで塩素と反応させて最後に式 IX のスルホニルクロライドを得る。そのような反応は当業者に周知である。

式 XI の化合物とその製造法は既知である (参照、例えば J. Am. Chem. Soc. 112, 3535-3539(1990); Bull. Chem. Soc. Japan 62, 2032(1989); Acta Chem. Scand. 28, 701(1974); Tetrahedron Letters 30, 2505-2508(1969); J. Am. Chem. Soc. 77, 4430(1955)).

式 I の化合物は有用植物である作物、特に穀草類、棉花、大豆、脂肪種子-セイヨウアブラナ、トウモロコシおよびイネにおける使用に対し顕著に適當であることを示す成長抑制および除草特性によって特徴付けられ、ダイズ作物と穀草類においての使用が特に好ましい。ダイズ作物中の雑草が発芽後処理で好ましく抑制される。式 I の化合物はそれらの高い分解性により特徴付けられる。

驚くべきことに、式 I の化合物そして更には式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 が同時に水素原子である別の式 I の化合物が、或る特定の薬害軽減剤に対して応答することが判明した。これらの薬害軽減剤または解毒剤は、除草剤により起こされる薬害に対して作物植物を保護することができる (例えば、意図しない過剰薬量の場合)。更には、これらの解毒剤は、輪作との関連で、除草剤抵抗性の植物に続いてその除草剤に対して抵抗性がないまたは不十分な抵抗性だけしか持たない作物植物をを育成する場合の作物植物を薬害から保護することができる。従って、本発明は有用植物中の雑草 (細葉と広葉雑草) を抑制するための選択的除草剤組成物であって、式 I の除草剤または式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 が同時に水素原子である式 I の除草剤、及びその除草剤の植物毒性に対して作物を保護するが、雑草を保護しない薬害軽減剤 (拮抗剤、解毒剤) からなる除草剤組成物、並びに有用植物の作物中の除草のため

式 VI のスルホニルカーバメートは新規でありそして本発明の部分である。式 I の化合物の場合に上述した、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 についてと同じ好ましい範囲が、式 VI の中間体に適用される。それらは、例えば、式 IV のスルホンアミドをジフェニルカーバメートと塩基の存在下反応させることにより得られる。そのような反応は当業者には既知である。

式 VII のアミンは、欧州特許出願第 0 0 0 7 6 8 7 号、0 0 3 0 1 3 8 号、0 0 7 3 5 6 2 号および 0 1 2 6 7 1 1 号および米国特許第 4 5 7 9 5 8 4 号に記載されている。

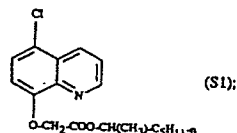
N-ピリミジニル-および N-トリアジニルカーバメートは、例えば欧州特許公開公報 (E P - A -) 第 0 1 0 1 6 7 0 号に記載されている。

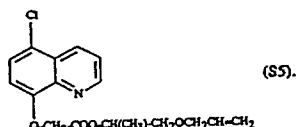
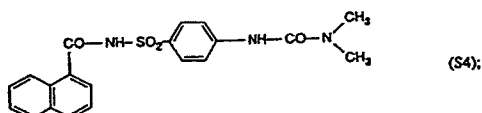
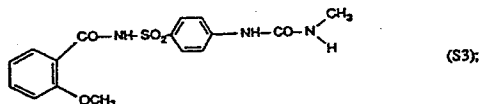
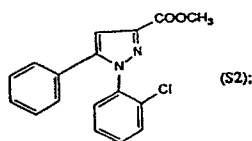
一般に、式 I の有効成分は、0. 0 0 1 ないし 2 k g / h a、特に 0. 0 0 5 ないし 1 k g / h a の施用量で好結果に使用される。所望の作用のために必要とされる施用量は試験によって決定できる。それは作用の型、作物植物および雑草の発達段階、ならびにまた施用法 (場所、時期、方法) に依存し、これらのパラメータのため、それは広い範囲内で変化する。

この組成物の使用、または除草剤と解毒剤の組み合わせ物に関する。

本発明の組成物中で使用される薬害軽減剤は、例えば欧州特許公開公報 (E P - A -) 第 0 4 9 2 3 8 6 号および欧州特許公開公報 (E P - A -) 第 0 0 9 4 3 4 9 号に開示されているとおりのキノリン-8-オキシ酢酸誘導体、例えば欧州特許公開公報 (E P - A -) 第 0 2 6 8 5 5 4 号に開示されているとおりのジフェニルカルボン酸誘導体、および例えば欧州特許公開公報 (E P - A -) 第 0 3 6 5 4 8 4 号に開示されているとおりのスルファモイルフェニル尿素誘導体に属する。

式 S 1 ないし S 5 の薬害軽減剤は本発明の組成物に使用するのに特に適している：





式S1、S2、S3、S4およびS5の薬害軽減剤からなる特に好ましい組成物は、使用される式1の除草剤が式2.011の化合物であるそれらである：

する薬害軽減剤の比率を要求する。これと対照的に種子被覆は耕作区域のヘクタール当りの除草剤の適用量に比例してかなりより少ない量の薬害軽減剤を要求する。

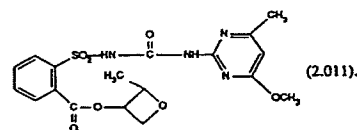
ほ場処理の場合は、概して、0.001ないし5.0 kg/haの薬害軽減剤、好ましくは0.005ないし0.5 kg/haの薬害軽減剤が適用される。

除草剤の施用量は、概して0.001と2 kg/haの間、好ましくは0.001と0.5 kg/haの間である。

概して、薬害軽減剤0.001ないし10 g/(種子kg)、好ましくは薬害軽減剤0.05ないし2 g/(種子kg)が種子被覆の場合は、適用される。薬害軽減剤を、播種の短時間前の種子浸漬のための液剤の形で適用する場合は、有効成分を1ないし10000 ppm、好ましくは100ないし1000 ppmの濃度で含有する薬害軽減剤の溶液を使用するのが好都合である。

適用の目的のためには、薬害軽減剤、又は拮抗される除草剤と共に本発明に従って使用される薬害軽減剤の組み合わせを、製剤技術で常用されている補助剤と共に使用するのが好都合であり、それら補助剤は既に式1の化合物の適用に関連して上で記述してある。

本発明は、式1の新規の有効成分からなる除草と植物成長調節のための製剤、植物成長抑制の方法に関する。植物成長調節剤は、農業経営的に所望する、植物中のまたは植物に与える生化学的そして生理学的および/または形態学的変形の原因になる物質である。



意図する使用によって、薬害軽減剤または解毒剤は、作物植物の種子を前処理するために（種子被覆または切枝の処理）使用されまたは播種の前または後で土壌中に導入する。

別法としては、それは純粋な有効成分としてまたは種子の発芽の前または後に除草剤と共に適用できる。従って、植物または種子は、植物毒性化学品の適用時点とは実質的に独立して薬害軽減剤で処理できる。別法としては、植物は植物物性化学品と薬害軽減剤の同時適用（タンク混合）により処理され得る。発芽前処理とは、播種前の耕作区域の処理および種子は播種されたが植物はまだ発芽していない耕作区域の処理を包含する。

適用される薬害軽減剤の除草剤に対する施用量は、適用方法に大きく依存する。一般には、薬害軽減剤と除草剤の組み合わせのタンク混合物を使用するか、または薬害軽減剤と除草剤の別々の適用によるいずれかによって実施されるほ場処理は、1:100ないし1:1、好ましくは1:20ないし1:1、特に1:1の除草剤に対

本発明の組成物中に含有される有効成分は、適用時期、施用量、適用形式と支配環境によるいろいろの方法で、植物成長に影響する。例えば、式1の植物成長調節剤は植物の徒長を抑制できる。この型の作用は、芝生に、觀賞植物の栽培で、果樹園で、路傍に、運動場と工業区域に適用する場合に、そしてそれらだけでなく例えばタバコ栽培におけるような2次発芽の特定抑制でも、有用である。耕作農業では、茎強化による雑草の徒長抑制は倒伏を減少し、同様の農業経営的效果は、脂肪種子セイヨウアブラナ、ヒマワリ、トウモロコシおよび他の作物植物でも実現される。更に、徒長防止は単位面積当りの植物数を増加できることを意味する。成長抑制剤を適用できる他の分野は、農圃または畝間の空間の広い作物での地被植物の選択的抑制であり、被覆作物をそれらを枯らすことなく強力に成長抑制することにより行い、そのため、主作物との競争はなくなるが、浸食防止、窒素固定化および土壌流失のような農業経営的に役立つ効果が保持される。

植物成長を抑制する方法は、突然変異の意味で、植物の遺伝学的な特性によって決定されるような植物のライフサイクルを変えることなく植物の自然の発達を管理する方法を意味するものと理解されるべきである。植物調節の方法は、個々の場合で決定される植物の発達時期の個々の時点で使用される。式1の有効成分は植物の発芽の前または後、例えば、既に種または苗木に、根、塊茎、

茎、葉、花または他の植物部分に施用されうる。これは例えば、有効成分を、純粋な有効成分としてまたは組成物の形態として植物に施用することによって、および／または植物の栄養培地（土壌）を処理することにより行うことができる。

種々の方法および技術は、植物成長を調節するために式Ⅰの化合物または式Ⅰの化合物を含む組成物を使用するのに適する。例えば、以下の通りである：

i) 種子被覆

a) 種子表面を均一に覆うまで、容器中で振り混ぜることにより、水和剤として調合された有効成分で種子を被覆する（乾式被覆）。種子1kgにつき式Ⅰの有効成分を4gまでをこの方法において使用する（50%製剤の場合、水和剤8.0gまで）。

b) 式Ⅰの有効成分の乳剤原液で、または水和剤として調合される式Ⅰの有効成分の水溶性液でa)法を使用して種子をドレッシングする（湿式被覆）。

c) 1000ppmまでの式Ⅰの有効成分を含む溶液中で1ないし72時間、種子を浸し、必要ならば、続いて種子を乾燥させることにより種子を被覆する（種子浸漬法）。

当然、有効成分での処理が目的の作物に完全に向けられるため、種子のドレッシングまたは発芽した苗木の処

製剤または調合物は、公知の方法により、例えば有効成分を溶媒、固体担体および適当な場合には表面活性化合物（界面活性剤）のような増量剤と十分に混合および／又は摩砕することにより、製造される。

下記のもは溶媒として適当である：芳香族炭化水素特に炭素原子数8ないし12の部分、例えばキシレン混合物またはアルキル化ナフタレンのようなアルキルベンゼンの混合物；パラフィン、シクロヘキサンまたはテトラヒドロナフタレンのような脂肪族および脂環式炭化水素；エタノール、プロパノールまたはブタノールのようなアルコール；プロピレングリコールまたはジプロピレングリコールエーテルのようなグリコール並びにそれらのエーテルおよびエステル；シクロヘキサノン、イソホロンまたはジアセトンアルコールのようなケトン；N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドのような強極性溶媒または水；ナタネ油、ヒマシ油または大豆油のような植物油、並びにそれらのエステル；シリコン油も適当である。

例えば粉剤および分散性粉末に使用する固体担体は通常、方解石、タルク、カオリン、モンモリロナイトまたはアタパルジャイトのような天然岩石粉末である。物性を改良するため、高分散性ケイ酸または高分散性ポリマーを添加することもできる。適当な粒剤、粒状化吸着

剤は本質的に好ましい施用方法である。概して、有効成分の0.001gないし4.0gは一般に1kgの種子につき使用されるが、選択された方法に依存して両方の濃度限界からはずれることも可能であり、その選択された方法は他の有効成分または微量元素の添加もまた可能にする（反復被覆）。

ii) 有効成分の放出制御

溶解した有効成分を、鉱物粒状担体または重合粒子（尿素／ホルムアルデヒド）に適用し、乾燥させる。必要ならば、有効成分を特定期間かけて放出できる被覆を適用できる（被覆粒剤）。

式Ⅰの化合物は合成によって得られるそのままの形態で、あるいは好ましくは製剤業界で慣用の補助剤と共に使用され、そのため公知の方法により、例えば、乳剤原液、直接噴霧可能な、又は希釈可能な溶液、希釈乳剤、水和剤、水溶剤、粉剤、粒剤および例えば、ポリマー物質中のカプセル化剤に加工される。噴霧、霧化、散粉、湿展、散水又は注水のような適用方法ならびに組成物の型は、所期目的および使用環境に適合するように選ばれる。

製剤、即ち式Ⅰの有効成分および必要な場合には、1種またはそれ以上の固体又は液体の補助剤を含む組成物、

性担体は多孔性型のもので、例えば、軽石、破壊レンガ、セピオライトまたはベントナイトであり、ならびに適当な非吸水性担体は例えば方解石または砂である。さらに広範囲の前もって粒状化した無機質または有機質の物質、特にドロマイトまたは粉末化植物残骸が使用されうる。

製剤される式Ⅰで表わされる有効成分の性質により、適する界面活性化合物は、良好な乳化、分散および水溶性を有する非イオン性、陽イオン性および／又は陰イオン性界面活性剤である。界面活性剤の用語はまた界面活性剤の混合物も意味するものと理解すべきである。

いわゆる水溶性石ケンまたは水溶性合成界面活性成分は適当な陰イオン性界面活性剤である。

石ケンは高級脂肪酸（ $C_{10}\sim C_{22}$ ）のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、または未置換または置換のアンモニウム塩、例えばオレイン酸またはステアリン酸、あるいは例えばココナツ油または獣脂から得られる天然脂肪酸混合物のナトリウムまたはカリウム塩である。脂肪酸メチルタウリン塩もさらにまた適する。

しかし、いわゆる合成界面活性剤は、特に脂肪アルコールスルホネート、脂肪アルコールスルフェート、スルホン化ベンズイミダゾール誘導体またはアルキルアリー

ルスルホネートが、さらに頻繁に使用される。

脂肪アルコールスルホネートまたは脂肪アルコールスルフェートは一般に、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、または未置換または置換のアモニウム塩の形態であり、アシル基のアルキル部分をも含む炭素原子数8ないし22のアルキル基を含み、例えば、リグノスルホン酸、ドデシルサルフェートまたは天然脂肪酸から得られる脂肪アルコールサルフェートの混合物のナトリウムまたはカルシウム塩である。これらの化合物はまた、硫酸エステル塩、および脂肪酸アルコール/エチレンオキシド付加物のスルホン酸の塩も含まれる。スルホン化ベンズイミダゾール誘導体は、好ましくは二つのスルホン基と8ないし22の炭素原子を含む一つの脂肪酸基とを含む。アルキルアールスルホネートの例は、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジブチルナフタレンスルホン酸またはナフタレンスルホン酸/ホルムアルデヒド縮合物のナトリウム、カルシウムまたはトリエタノールアミン塩である。

対応するホスフェート、例えば、エチレンオキシド4ないし14モルを持つp-ニルフェノールの付加物のリン酸エステルの塩があげられ、またはリン脂質もまたさらに適当である。

ポリオキシエチレンソルビタントリオレートのようなポリオキシエチレンソルビタンの脂肪酸エステルもさらに適当である。

カチオン性界面活性剤は、特にN-置換基として少なくとも一つの炭素原子数8ないし22のアルキル基と、他の置換基として未置換のまたは低級ハロゲン化アルキル基、ベンジル基または低級ヒドロキシアリル基とを含む第四アモニウム塩である。

塩はハライド、メチルスルフェートまたはエチルスルフェート、例えば、ステアリルトリメチルアモニウムクロリドまたはベンジルジ(2-クロロエチル)エチルアモニウムブロマイドの形態が好ましい。

製剤業界で慣用的に使用されている界面活性剤は特に、以下の刊行物に記載されている。

"マクカッチャンズ デタージェンツ アンド エマルジファイアーズ アニュアル (Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual), マック出版社、グレン ロック、ニュージャージー州、1988年;
エム アンド ジュー. アッシュ著、"エンサイクロペディア オブ サーファクタンツ (Encyclopedia of Surfactants)" 1~3巻、ケミカル出版社、ニューヨーク、1980-1981年;

ヘルムト スタッヒエ (Dr. Helmut Stache)著、"テ

非イオン性界面活性剤は好ましくは主に、脂肪族または環式アルコール、または飽和または不飽和脂肪酸およびアルキルフェノールのポリグリコールエーテル誘導体であり、該誘導体は3ないし30個のグリコールエーテル基、および(脂肪族)炭化水素基に8ないし20個の炭素原子、そしてアルキルフェノールのアルキル部分に8ないし18個の炭素原子を含み得る。

他の非イオン性界面活性剤はポリプロピレングリコール、エチレンジアミノポリプロピレングリコールおよびアルキル鎖中に1ないし10個の炭素原子を含むアルキルポリプロピレングリコールとのポリエチレンオキシド

水溶性付加物であり、その付加物は20ないし250個のエチレングリコールエーテル基、および10ないし100個のプロピレングリコールエーテル基を含む。上記の化合物は通常、プロピレングリコール単位当たり1ないし5のエチレングリコール単位を含む。

非イオン性界面活性剤の代表例は、ノニルフェノール-ポリエトキシエタノール、ヒマシ油・ポリグリコールエーテル、ポリプロピレン/ポリエチレンオキシド・付加物、トリブチルフェノキシポリエトキシエタノール、ポリエチレングリコールおよびオクチルフェノキシポリエトキシエタノールである。

ンシドータッシェンブーフ (Tensid-Taschenbuch)、カルル ハンザー出版社、ミュンヘン/ウィーン (Carl Hanser-Verlag, Munich/Vienna)、1981年。

通常、製剤は式Iの有効成分0.1ないし99%、特に0.1ないし95%、固体または液体補助剤1ないし99%、および界面活性剤0ないし25%、特に0.1ないし25%を含む。

使用者は一般に希釈した組成物を使用するが、市販の製品は原液として製剤化されるのが好ましい。

組成物は安定剤、例えば、エポキシ化されているか、またはエポキシ化されていない植物油(エポキシ化ココナッツ油、ナタネ油または大豆油)、消泡剤、例えば、シリコン油、防腐剤、粘度調節剤、結合剤、粘着付与剤並びに特別の効果を出すための肥料のような他の補助剤、または他の有効物質を含むこともできる。

好ましい製剤は、特に下記の組成を持つ:
(% = 重量%パーセント)。

乳剤原液:

有効成分	1ないし20%、好ましくは5ないし10%
界面活性剤	5ないし30%、好ましくは10ないし

固体担体材料 99.5ないし70%、好ましくは97ないし85%

液体担体 20%
5ないし94%、好ましくは70ないし85%

粉剤:

有効成分 0.1ないし10%、好ましくは0.1ないし1%

固体担体 99.9ないし90%、好ましくは99.9ないし99%

懸濁原液:

有効成分 5ないし75%、好ましくは10ないし50%

水 94ないし24%、好ましくは88ないし30%

表面活性剤 1ないし40%、好ましくは2ないし30%

水和剤:

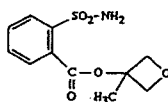
有効成分 0.5ないし90%、好ましくは1ないし80%

表面活性剤 0.5ないし20%、好ましくは1ないし15%

固体担体 5ないし95%、好ましくは15ないし90%

粒剤:

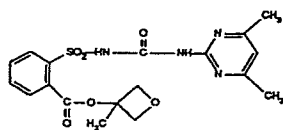
有効成分 0.5ないし30%、好ましくは3ないし15%



アンモニア1.5gを実施例H1で得られた塩化メチレン溶液中へ0ないし5℃で1時間にわたり通過せしめる。混合物をろ過し、次いで水で処理し、そして有機相を分離し、水で洗浄し、Mg:SO₂上で乾燥する。減圧下乾燥した後、表記化合物の結晶2.1gを得る:m.p. 113-115℃。

実施例H3:

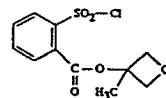
N-[2-(3-メチルオキセタン-3-オキシカルボニル)フェニルスルホニル]-N'-(4,6-ジメチル-1,3-ピリミジニル)尿素



2-(3-メチルオキセタン-3-オキシカルボニル)フェニルスルホンアミド 1.36g、4,6-ジメチル-1,3-ピリミジニル・フェニルカーバメート1.35

製造実施例実施例H1:

2-(3-メチルオキセタン-3-オキシカルボニル)フェニルスルホニルクロライド



3-メチル-3-ヒドロキシオキセタン6.25g、2-クロソルホニルベンゾイルクロライド16.1gおよび無水塩化メチレン40mlの混合物を、0-5℃で、ピリジン5.6g(無水塩化メチレン10mlに溶解した)と共に処理する。次いで、反応混合物を20ないし25℃の温度で2時間にわたり攪拌し、次いで氷水100ml中へ注入する。有機相を分離し、そしてMg:SO₂上で乾燥し、表記化合物の塩化メチレン溶液を更に操作することなしに実施例H2で使用する。

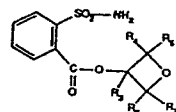
実施例H2:

2-(3-メチルオキセタン-3-オキシカルボニル)フェニルスルホンアミド

gおよび無水ジメチルホルムアミド4mlを、20-25℃で滴下して、ジアザピシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン0.78gとジメチルホルムアミド1mlの混合物と処理し、次いで20ないし25℃の温度で4時間にわたり攪拌する。混合物を水と10%塩酸中に移しpH5にした後、m.p. 196-198℃(分解)の表記化合物が結晶析出する。

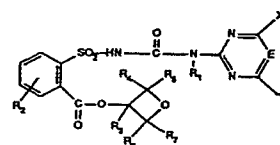
下記の表に示した式Iの化合物と、それらの中間体を同様にして製造する。

表 1 : 下式の中開体



化合物 No.	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	M.p. [°C]
1.001	CH ₃	H	H	H	H	113-115
1.002	CH ₃	CH ₃	H	H	H	Oil
1.003	H	CH ₃	CH ₃	H	H	
1.004	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	
1.005	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
1.006	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	

第2表: 式 I の化合物



化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X	Y	E [M.p.°C]
2.001	H	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH 196-198
2.002	H	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	OCH ₃	CH 183-185
2.003	H	H	CH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	CH
2.004	H	H	CH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	OCHF ₂	CH
2.005	H	H	CH ₃	H	H	H	H	Cl	OCH ₃	CH
2.006	H	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	OCH ₃	N 130-132
2.007	H	H	CH ₃	H	H	H	H	OCH ₃		N
2.008	H	H	CH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	N
2.009	H	H	CH ₃	H	H	H	H	HNCH ₃	OC ₂ H ₅	N
2.010	H	H	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH 120
2.011	H	H	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃	OCH ₃	CH 173-175
2.012	H	H	H	CH ₃	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	CH
2.013	H	H	H	CH ₃	H	H	H	OCH ₃	OCHF ₂	CH
2.014	H	H	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃	OCHF ₂	CH
2.015	H	H	H	CH ₃	H	H	H	OCHF ₂	OCHF ₂	CH
2.016	H	H	H	CH ₃	H	H	H	Cl	OCH ₃	CH
2.017	H	H	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃	OCH ₃	N 159-161
2.018	H	H	H	CH ₃	H	H	H	OCH ₃		N
2.019	H	H	H	CH ₃	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	N
2.020	H	H	H	CH ₃	H	H	H	HNCH ₃	OC ₂ H ₅	N
2.021	H	H	H	CH ₃	H	H	H	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	N
2.022	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X	Y	E [M.p.°C]
2.023	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	OCH ₃	CH
2.024	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₃	OCH ₃	CH
2.025	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₃	OCHF ₂	CH
2.026	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	OCH ₃	CH
2.027	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₃	CH ₃	N
2.028	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₃		N
2.029	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₃	OCH ₃	N
2.030	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	HNCH ₃	OC ₂ H ₅	N
2.031	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH
2.032	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	OCH ₃	CH
2.033	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	CH
2.034	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	OCHF ₂	CH
2.035	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Cl	OCH ₃	CH
2.036	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	N
2.037	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃		N
2.038	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	N
2.039	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	HNCH ₃	OC ₂ H ₅	N
2.040	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH
2.041	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH
2.042	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	CH
2.043	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCHF ₂	CH
2.044	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	OCH ₃	CH
2.045	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	N
2.046	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃		N
2.047	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	N
2.048	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	HNCH ₃	OC ₂ H ₅	N
2.049	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH
2.050	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH
2.051	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	N
2.052	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	N
2.053	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	CH

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X	Y	E [M.p.°C]
2.054	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCHF ₂	CH
2.055	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	OCH ₃	CH
2.056	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	HNCH ₃	OC ₂ H ₅	CH
2.057	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃		CH

式 I の有効成分の製剤例

(% = 重量%)

F 1. 水和剤

	a)	b)	c)
表 2 の有効成分	20%	50%	0.5%
リグノスルホン酸ナトリウム	5%	5%	5%
ラウリル硫酸ナトリウム	3%	-	-
ジイソナフチルスルホン酸ナトリウム	-	6%	6%
オクチルフェノールエチレンオキシド-カエ-テ	-	2%	2%
(エチレンオキシド 7-8モル)			
高分散ケイ酸	5%	27%	27%
カオリン	67%	-	-
食塩	-	-	59.5%

有効成分は添加剤と十分に混合し、混合物を適当なミル中で十分に粉砕する。所望の濃度の懸濁液を得るために、

水で希釈できる水和剤を得る。

F 2. 水分散性粒剤

	a)	b)
表 2 の有効成分	75%	5%
ジブチルナフレンスルホン酸ナトリウム	2%	0.5%
アラビアゴム	1%	1%
硫酸ナトリウム	5%	3%
リグノスルホン酸ナトリウム	17%	15%
カオリン	-	75.5%

水との希釈により上記のような濃厚物から、所望の濃度の乳剤が得られる。

F 3. 粉剤

	a)	b)
表 2 の有効成分	0.1%	1%
タルク	99.9%	-
カオリン	-	99%

担体と有効成分を均質に混合することにより、すぐ可以使用できる粉剤が得られる。

F 4. 押し出し粒剤

	a)	b)
表 2 の有効成分	10%	1%
リグノスルホン酸ナトリウム	2%	2%

製することによってあらゆる所望の濃度の懸濁液が作れる懸濁原液が得られる。

F 7. 塩溶液

表 2 の有効成分	5%
イソプロピルアミン	1%
オクチルフェノールポリエチレングリコールエステル (エチレングリコール 78モル)	3%
水	91%

生物学の実施例

実施例 B 1 : 植物の発芽前の除草作用

プラスチックの鉢を、膨張させたパーミキュライト (密度: 0.135 g/cm³、水吸着容量: 0.565 g/g) で満たす。非吸着性パーミキュライトを 70 ppm の濃度で有効成分を含む、脱イオン水中の水性有効成分エマルジョンで飽和した後、以下の植物の種をその表面に播く: おらんだがらし (*Nasturtium officinalis*)、ヌカボタまたはコメカグサの一種 (*Agrostis tenuis*)、ハコベ (*Stellaria media*) およびシバの一種 (*Digitaria sanguinalis*)。

試験容器を引続き、20℃、約 20 klux の照度および 70% の相対大気湿度で制御された気象調節室に保持する。4 ないし 5 日の発芽期に、鉢は局所的な大気湿度を増すため、透明な材料で覆われ、そして脱イオン水

カルボキシメチルセルロース	1%	1%
カオリン	87%	96%

有効成分を添加剤と混合し、そして混合物を粉碎し次いで水で湿らせる。混合物を押し出し次いで押出物を空気で乾燥する。

F 5. 被覆粒剤

表 2 の有効成分	3%
ポリエチレングリコール (分子量 200)	3%
カオリン	94%

ミキサー中で、ポリエチレングリコールで湿らせたカオリンを、細粉された有効成分で均一に被覆する。この方法で、非粉塵性の被覆粒剤が得られる。

F 6. 懸濁原液

	a)	b)
表 2 の有効成分	5%	40%
エチレングリコール	10%	10%
1-オクチルフェノールポリエチレングリコールエステル (エチレングリコール 15モル)	1%	6%
リグノスルホン酸ナトリウム	5%	10%
カルボキシメチルセルロース	1%	1%
3.7% 水性ホルムアルデヒド溶液	0.2%	0.2%
75% 水性乳剤形態のシリコン油	0.8%	0.8%
水	77%	32%

細粉された有効成分を添加剤と均一に混合する。水と希

で灌水する。5 日後、0.5% の市販の液体肥料を灌水水に加える。播種 12 日後、試験は評価され、試験植物上の作用を以下の尺度を使って評価する。

- 1: 植物が発芽しないか、または完全に枯れる
- 2-3: 著しい葉害作用
- 4-6: 中位の作用
- 7-8: 弱い作用
- 9: 作用なし (未処理の対照物と同様)

この試験で、式 I の化合物は強力な除草作用を示す。

表 B 1 : 発芽前の作用

有効成分の濃度: 70 ppm

有効成分 No.	試 験 植 物			
	おらんだがらし	ヌカボタ	ハコベ	シバ
2.001	1	2	1	2
2.002	3	3	1	2
2.006	1	2	2	1
2.010	2	2	2	2
2.011	2	2	1	2
2.017	2	2	2	2

実施例 B 2 : 発芽後の除草作用 (接触除草剤)

発芽後 (4 ないし 6 葉期段階)、多数の雑草について単子葉および双子葉の両方にヘクターあたり試験化合

物 8-500g の投与量で有効成分の実施例 F6 に従った水性分散液を噴霧し、植物を 24-26℃ および相対大気湿度 45-60% で保つ。試験を処理後 15 日間 にわたって評価する。

3 週間後、除草作用を 9 段階指標 (1 = 完全に枯らす、9 = 作用無し) を使用して、未処理の対照群と比較して評価する。6 ないし 9 の指数 (特に 7 ないし 9) は良好な耐性 (特に作物植物の場合) を示す。

この試験で、式 I の化合物は強力な除草作用を示す。同様な結果は、式 I の化合物を F1 ないし F5 および F7 に従って製剤した場合にも得られる。

実施例 B3 : 穀草中の除草剤 No. 2, 011 のおよび式 S1 と S2 の薬害軽減剤との除草剤の混合物の発芽後の植物薬害の影響

コムギを、プラスチック製鉢中、温室の条件下で 3 葉期まで生育する。この段階で、式 I の除草剤を純粋な有効成分として並びに薬害軽減剤との除草剤の混合物として、試験植物に適用する。適用は水 500 l / ha (ヘクタール) を使用して試験物質の水性けん濁液の形で実施する。除草剤の施用量は 30 / 15 / 8 g / ha であり、薬害軽減剤の施用量は 60 g / ha である。適用後 28 日で、試験をパーセンテージ係数を使用して評価する。100% は試験植物が枯死したことを意味し、0% は植物薬害の無かったことを意味する。結果は、使用さ

れた薬害軽減剤が、コムギにおける除草剤による薬害を顕著に減らす能力のあることを示している。薬害軽減剤の優れた防護作用の例を表 B3 に示す。

表 B3 :

除草剤化合物 No.	薬害軽減剤		除草剤の施用量(g/ha)		
	No.	g/ha	30	15	8
2,011	-		80	70	60
2,011	S1	60	60	20	15
2,011	S2	60	60	25	10

実施例 B4 : トウモロコシ中の除草剤 No. 2, 011 のおよび式 S3 の薬害軽減剤との除草剤の混合物の発芽後の植物薬害の影響

トウモロコシを、プラスチック製鉢中、温室の条件下で 2.5 葉期まで生育する。この段階で、式 I の除草剤を純粋な有効成分として並びに薬害軽減剤との除草剤の混合物として、試験植物に適用する。適用は水 500 l / ha (ヘクタール) を使用して試験物質の水性けん濁液の形で実施する。除草剤の施用量は 30 / 15 / 8 g / ha であり、薬害軽減剤の施用量は 60 g / ha である。

適用後 12 日で、試験をパーセンテージ係数を使用して評価する。100% は試験植物が枯死したことを意味し、0% は植物薬害の無かったことを意味する。結果は、使用された薬害軽減剤が、トウモロコシにおける除草剤による薬害を顕著に減らす能力のあることを示している。

薬害軽減剤の優れた防護作用の例を表 B4 に示す。

表 B4 :

除草剤化合物 No.	薬害軽減剤		除草剤の施用量(g/ha)		
	No.	g/ha	30	15	8
2,011	-		90	80	75
2,011	S3	60	65	50	30

実施例 B5 : トウモロコシ栽培で種子被覆のために、式 S4 の薬害軽減剤との除草剤 No. 2, 011 の混合物を使用

トウモロコシ種子を 1 g / (種子 1 kg) の薬量と同等の量で式 S4 の薬害軽減剤で被覆する。次いで、トウモロコシを、プラスチック製鉢中、温室の条件下で 2.5 葉期まで生育する。未処理のトウモロコシを同じ期まで処理したトウモロコシと平行して生育する。この段階で、式 I の除草剤を処理したそして未処理の試験植物に適用する。適用を、除草剤の水性けん濁液の形で水 500 l / ha で実施する。除草剤の施用量は 30 または 15 g / ha でありそして式 S4 の種子被覆薬害軽減剤の施用量は 1 g / (種子 kg) である。適用 14 日後に、試験をパーセンテージ係数を使用して評価する。100% は試験植物が枯死したことを意味し、0% は植物薬害の無かったことを意味する。結果は、種子被覆剤として使用された薬害軽減剤が、除草剤の発芽後処理による薬害を顕著に減らすことを示している。同様な結果は、除草剤

が発芽前に適用された場合も得られる。薬害軽減剤の優れた防護作用の例を表 B5 に示す。

表 B5 :

除草剤化合物 No.	薬害軽減剤		除草剤の施用量(g/ha)		
	No.	g/ha	30	15	8
2,011	-		90	80	75
2,011	S4	60	20	10	05

This search lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as disclosed in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for those particulars which are merely given for the purpose of information. 13/04/93

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classifications apply, indicate all) According to International Patent Classification (IPC) or to the French Classification and SPC Int.Cl. 5 C07D405/12; C07D305/08; A01J47/36		International Publication No. "
2. FIELDS SEARCHED Classification System: Alphabetical Documentation System? Classification System: Classification System		
Int.Cl. 5	C07D	
Documentary Search (If non-Alphabetical Documentation is the Cause that such Documents are Included in the Prior Search) "		
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*		
Category *	Citation of Document, II (in full), and, where appropriate, of the relevant passages II	Subject to Class No. II
X, P	EP, A, 0 496 701 (CIBA-GEIGY AG) 29 July 1992 see the whole document	1, 9, 13-22
X	EP, A, 0 007 687 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 6 February 1980 cited in the application see page 34, line 25; claims 1, 9-11, 14	1, 9, 13-22
X	US, A, 4 892 946 (G. LEVITT) 9 January 1990 see claim 5; example 3: tables & EP, A, 0 000 130 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) cited in the application	1, 13-22
* Special categories of documents are: ⁽¹⁾ "A" papers relating to the progress of the art which is not considered to be of particular substance "C" documents published on or after the international filing date of the application but not considered to be of particular substance "L" documents which may contain details on priority claims or which are cited to establish the prior art of the invention "X" documents published on or after the international filing date but not considered to be of particular substance "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "A" later documents published after the international filing date or priority date and not so classified with the application but cited to substantiate the grounds or theory underlying the invention "E" documents of particular importance; the claimed invention cannot be considered novel or obvious in the absence of the document so classified "C" documents of particular importance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step which the document so classified only does or may involve in the same sense, such modifications being referred to a person skilled in the art "A" documents otherwise of the most patent quality		
IV. CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search: 13 APRIL 1993 Date of Mailing of the International Search Report: 29. 04. 93 International Searching Authority: European Patent Office Signature of the Authority: P. BOSNA		

Phone document showed no search report	Publication date	Parent family number(s)	Publication date
EP-A-0496701	29-07-92	CH-A- 1063490 JP-A- 4346983	12-08-92 02-12-92
EP-A-0007687	06-02-80	AT-B- 371668 AU-B- 530575 CA-A- 1129957 CA-C- 1199033 EP-A, B 0046626 JP-A- 55013266 US-A- 4394506 US-A- 4383113 US-A- 4238621 US-A- 4687507 AU-A- 4754579 US-A- 4565676 US-A- 4564384 US-A- 4591378 US-A- 4818278 US-A- 4721520 US-A- 4755216 US-A- 4647303	25-07-83 21-07-83 17-08-82 07-01-86 03-03-82 30-01-80 19-07-83 10-05-83 09-12-80 18-08-87 03-01-80 20-08-85 14-01-86 27-05-86 04-04-89 26-01-88 05-07-88 03-03-87
US-A-4892946	09-01-90	US-A- 4394506 US-A- 4305884 AT-T- 7840 AU-B- 534499 AU-B- 5479280 CA-A- 1150255 EP-A, B 0030138 JP-A- 56090658 US-A- 4383113 US-A- 4592578 US-A- 4545808 US-A- 4627873 US-A- 4689072 EP-A- 0034431	19-07-83 15-12-81 15-06-84 02-02-84 10-10-81 19-07-83 10-06-81 21-07-81 10-05-83 03-06-86 06-10-85 09-12-86 25-08-87 26-06-81

2025 RELEASE UNDER E.O. 14176

For more details about this award : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/83

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, SN, TD, TG), AU, BB, BG, BR, CA, CZ, FI, HU, JP, KP, KR, LK, MG, MN, MW, N O, NZ, PL, RO, RU, SD, SK, UA, US